

Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2004

PCT/JP03/09071

10/517828

17.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 0 6 0 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 0 6 0 4]

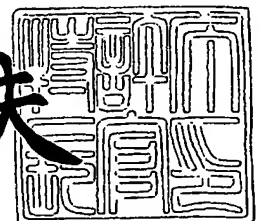
出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020326

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 10/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

 【氏名】 宮本 郁也

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物であって、変性ポリオレフィン樹脂の、赤外吸収スペクトルから数式(1)を用いて求められるカルボン酸変性度(Pc1)が0.03~0.10であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

$$Pc1 = ICH_2 / ICO3 \quad (1)$$

ICH₂ : 2920 cm⁻¹にピークを持つ赤外吸収強度

ICO₃ : ICO₁ + ICO₂

【請求項2】 変性ポリオレフィン樹脂の、赤外吸収スペクトルから数式(2)を用いて求められる水素結合性カルボキシル変性度(PcH)が1.00~10.00の範囲であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂組成物。

$$PcH = (ICH_2 / ICO2) / (ICH_2 / ICO1) \quad (2)$$

ICH₂ : 2920 cm⁻¹にピークを持つ赤外吸収強度

ICO₁ : 1780~1790 cm⁻¹にピークを持つ赤外吸収強度

ICO₂ : 1710~1720 cm⁻¹にピークを持つ赤外吸収強度

【請求項3】 ポリオレフィン樹脂組成物のX線回折測定から算出される変性層状ケイ酸塩の層間距離(h)が65オングストローム以上であることを特徴とする請求項1または2記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項4】 変性層状ケイ酸塩は、層状ケイ酸塩の層間に非イオン性界面活性剤を挿入する、層間挿入法によって製造されたものであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項5】 ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項6】 変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を溶融混練することを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂

組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、難燃性および寸法安定性に優れたポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるポリオレフィン樹脂は、包装用資材、自動車材料、家電製品材料など、様々な用途に用いられている。これらのポリオレフィン樹脂の機械特性や耐熱性を改善するために、タルクやガラスファイバーのような無機物をフィラーとして混合する方法が以前から検討されてきた。しかし、これらの方法では、無機フィラーは、樹脂中で、マイクロメートルオーダーで凝集しているために、十分な効果を得るためにはかなりの量の無機フィラーが必要となり、軽量化が必要とされる用途には不向きであるという問題があった。

【0003】

一方、カチオン性界面活性剤で処理した層状ケイ酸塩と、ナイロン、ポリアセタールなどの極性ポリマーとを熔融混練することによって得られる複合材料は、層状ケイ酸塩が樹脂中にナノオーダーで分散しているために、比較的少ない添加量で樹脂の弾性率や耐熱性を向上させることが報告されている。しかしこの方法は層状ケイ酸塩と親和性の高い極性ポリマーに限定されており、ポリエチレン、ポリプロピレンといったポリオレフィンには適用できない。

【0004】

この問題を解決するために、特開平10-30039号公報には、不飽和カルボン酸またはその誘導体と、スチレンなどの単量体をブロック共重合またはグラフト共重合させた変性ポリオレフィン樹脂と、変性処理した層状ケイ酸塩とを熔融混練する方法が開示されている。この方法によると、フィラーである層状ケイ酸塩をポリオレフィン樹脂中に均一分散できることが報告されており、この方法

で得られたポリオレフィン複合材料は、未添加のポリオレフィンに比べて弾性率、耐熱性に優れることが報告されている。しかしこの方法では、不飽和カルボン酸またはその誘導体と、スチレンなどの単量体とをブロック共重合またはグラフト共重合させたポリオレフィンの製造工程が煩雑である上、グラフト化の量が多いため、疎水性などの、本来のポリオレフィンの特性が失われるという問題点があった。

【0005】

一方、特開平10-182892号公報には、官能基含有ポリオレフィンオリゴマーによってインターカレートさせた層状ケイ酸塩を使用することによって、ポリオレフィン樹脂マトリックス中に層状粘土鉱物を良好に分散させる方法が開示されている。この公報によると、ポリプロピレン中に層状ケイ酸塩を高分散させるために、特定量のマレイン酸変性オリゴマーが添加される。しかし、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)などのポリエチレン樹脂に同様の手法を用いても、クレイを高分散させることはできないことが本発明者の研究により明らかになった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、変性ポリオレフィン樹脂が、特定の条件を満たすカルボン酸変性ポリオレフィンである場合は、ポリエチレンを含むあらゆるポリオレフィン樹脂中に界面活性剤で処理した層状ケイ酸塩を均一分散できること、またそのポリオレフィン複合材料は、本来のポリオレフィン樹脂の性質を失うことなく耐熱性および難燃性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。さらに変性剤として非イオン性界面活性剤を用いた場合は、あらかじめ層状ケイ酸塩を処理後、変性層状ケイ酸塩を単離する必要がなく、安価にポリオレフィン樹脂組成物を調製できることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

- (1) 変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物であって、変性ポリオレフィン樹脂の、赤

外吸収スペクトルから数式(1)を用いて求められるカルボン酸変性度(P_{c1})が0.03~0.10であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

$$P_{c1} = I_{CH_2} / I_{CO3} \quad (1)$$

I_{CH_2} : 2920 cm^{-1} にピークを持つ赤外吸収強度

I_{CO3} : $I_{CO1} + I_{CO2}$

(2) 変性ポリオレフィン樹脂の、赤外吸収スペクトルから数式(2)を用いて求められる水素結合性カルボキシル変性度(P_{cH})が1.00~10.00の範囲であることを特徴とする(1)に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

$$P_{cH} = (I_{CH_2} / I_{CO2}) / (I_{CH_2} / I_{CO1}) \quad (2)$$

I_{CH_2} : 2920 cm^{-1} にピークを持つ赤外吸収強度

I_{CO1} : 1780~1790 cm^{-1} にピークを持つ赤外吸収強度

I_{CO2} : 1710~1720 cm^{-1} にピークを持つ赤外吸収強度

【0008】

(3) ポリオレフィン樹脂組成物のX線回折測定から算出される変性層状ケイ酸塩の層間距離(h)が65オングストローム以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

(4) 変性層状ケイ酸塩は、層状ケイ酸塩の層間に非イオン性界面活性剤を挿入する、層間挿入法によって製造されたものであることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1つに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

(5) ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1つに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

(6) 変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を熔融混練することを特徴とする(1)に記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【0009】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる変性層状ケイ酸塩は、層状ケイ酸塩を何らかの方法で変性したものである。層状ケイ酸塩としては、タルク、ピロフィライト、スメクタイト、パーミキュライト、マイカなどの2:1型の粘土鉱物等が用いられる。これ

らは、天然鉱物を精製したもの、水熱合成、溶融合成、焼成合成によって得られたものなど、いずれでもよく、中でも、スメクタイトおよびマイカ、特に、フッ素化した合成マイカが好ましい。スメクタイトの場合は、その種類として、天然産モンモリロナイト、バイデライト、合成ヘクトライト、合成サポナイトなどが挙げられる。

【0010】

層状ケイ酸塩の変性法には限定は無く、様々な方法を用いることができる。例えば、層状ケイ酸塩の層中の負電荷と水素結合できる化合物を層間に挿入する層間挿入法、層状ケイ酸塩の末端のシラノール基をカップリング剤処理して、3次元架橋する方法などが挙げられる。

層間挿入法に用いられる化合物としては、有機化合物でも無機化合物でもよく、例えば、長鎖のアルコール、カルボン酸、界面活性剤等が挙げられるが、中でも界面活性剤が好ましい。界面活性剤として、アニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性の界面活性剤を用いることができる。好ましくはカチオン性およびノニオン性界面活性剤である。

【0011】

カチオン性界面活性剤の例としては、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（或いはクロライド）、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩、オクタデシルトリメチルアミンなどのアミン類などが挙げられる。

非イオン性界面活性剤の親水部としては、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）またはその共重合体、水酸基などが挙げられる。疎水部としては、長鎖の飽和または不飽和のアルキル基などが挙げられる。例えば、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル類、ポリエチレングリコールステアレート、ポリエチレングリコールラウレートなどのポリエチレングリコールのカルボン酸エステル類などが挙げられる。

【0012】

本発明に用いられる変性ポリオレフィン樹脂とは、ポリオレフィンの主鎖およ

び側鎖を化学修飾したものを意味する。化学修飾の種類には限定はないが、水酸基、カルボン酸基、カルボン酸誘導体、カルボン酸無水物、ニトロ基、イミド基などの極性を持つ化合物を含有する場合は好ましく、カルボン酸基、カルボン酸誘導体、カルボン酸無水物が好ましい。変性基は、ポリオレフィン分子の末端に存在することが好ましい。両末端が変性基であるポリオレフィンも好適に用いられる。構造に分岐がある場合は、末端が3個以上存在することがある。この場合、基本的には、どこに末端に変性基を含有してもよいが、主鎖の末端に変性基があることが好ましい。複数の末端に変性基を持つもの、異なる種類の変性基を複数含むポリオレフィンも好適に用いられる。

【0013】

変性ポリオレフィン樹脂の分子量には限定はないが、ポリオレフィン樹脂との相溶性の観点からMwで1000以上であることが好ましい。

ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などの α オレフィンの単独重合体またはこれらの2種以上からなるランダム若しくはブロック共重合体があり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリイソブテン、エチレン-プロピレン共重合体などが挙げられる。また、三井化学(株)社製のアペル(登録商標)、日本ゼオン(株)社製のゼオネックス(登録商標)などに代表される環状ポリオレフィンも好適に用いられる。

【0014】

ポリエチレン樹脂としては、高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレンに α オレフィンを共重合した直鎖状低密度および中密度ポリエチレン(MDPE)、エチレン- α -オレフィン共重合プラスチックまたはエラストマー、高密度ポリエチレン(HDPE)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、これらのエチレンとの共重合体に第三成分として無水マレイン酸を共重合した3元共重合体、上記の樹脂にマレイン酸、フタル酸、コハク酸、アクリル酸成分、グリシジルメタクリレートなどの極性官能基、シラン架橋性をもつシラノール基などをグラフトまたはブロック共重合したもの、さらに上記酸性モノマーをもつ共重合体を金属塩で中和した構造を持つエチ

レン系アイオノマーなどが挙げられ、これらを単独または2種類以上組み合わせで使用することもできる。

【0015】

変性ポリオレフィン樹脂のカルボン酸変性度 ($Pc1$) および水素結合性カルボキシル変性度 (PcH) は、数式 (1) 式および (2) で定義され、赤外吸収スペクトル測定により求められる。

$$Pc1 = ICH_2 / ICO3$$

$$PcH = (ICH_2 / ICO2) / (ICH_2 / ICO1)$$

ICH_2 : 2920 cm^{-1} にピークを持つ赤外吸収強度

$ICO1$: $1780 \sim 1790\text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ赤外吸収強度

$ICO2$: $1710 \sim 1720\text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ赤外吸収強度

$$ICO3 : ICO1 + ICO2$$

ここで、 ICH_2 は、メチレン基の非対称伸縮振動に帰属される赤外吸収強度であり、変性ポリオレフィン樹脂の主骨格に対応するもので、全てのポリオレフィン樹脂に認められる。場合によっては、ピークトップが $(2920 \pm 3)\text{ cm}^{-1}$ になることがあるが、その場合は、そのピーク強度を ICH_2 とする。 $ICO1$ および $ICO2$ は、カルボキシル基の中で、それぞれカルボン酸無水物中および水素結合性カルボン酸中のカルボニルの伸縮振動に対応する赤外吸収ピークの強度である。これらの帰属については、例えば、「赤外線吸収スペクトル」(中西香爾、P. H. Solomon、古館信生 共著) に記されている。 $ICO3$ は、 $ICO1$ と $ICO2$ の和、すなわち、あらゆるカルボニル基の吸収を合計したものである。

【0016】

本発明に用いられる赤外吸収スペクトル測定法について説明する。変性ポリオレフィンの赤外吸収スペクトル測定を行うには、変性ポリオレフィン樹脂の固体サンプルを粉碎し、その薄片をそのまま透過法の赤外吸収測定に用いるものとし、溶剤に溶解した後、フィルムなどには成型しない。これは、溶解、乾燥過程などで変性ポリオレフィン樹脂のカルボキシル構造が変化する可能性があるからである。

【0017】

図1～図4を例に、 $Pc1$ および PcH の算出法を説明する。

図1は、実施例1の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルである。

ICH_2 に相当する領域を図中に示している。図2は、図1の赤外吸収スペクトルの中で、カルボキシル基に相当する吸収が認められる $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1900\text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルを拡大して表示したものである。 $ICO1$ 、 $ICO2$ 、 $ICO3$ を、それぞれ図中に示している。場合によっては、 1710 cm^{-1} 付近の吸収強度は小さく、 $ICO1$ および $ICO2$ の絶対値がマイナスになることがある。したがって、 $ICO1$ および $ICO2$ を算出する場合は、ベースラインを引き、そのベースラインにピークトップから垂線を引いてベースラインまでの距離を $ICO1$ および $ICO2$ とする。この場合、求められた $Pc1$ は0.058、 PcH は7.40である。

【0018】

図3および図4は、それぞれ、実施例5の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルの全体図及び、 $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1900\text{ cm}^{-1}$ 付近の拡大図である。ここから求められる $Pc1$ は0.065、 PcH は0.97である。

本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物が高い耐熱性および難燃性を示すためには、変性ポリオレフィン樹脂の $Pc1$ が0.03～0.10の範囲にあることが必要である。これに加えて、 PcH が1.00～10.00の範囲にある場合には、得られるポリオレフィン樹脂組成物中での変性層状ケイ酸塩の分散性が著しく高く、耐熱性および難燃性も著しく向上する。この条件を満たす変性ポリオレフィン樹脂として、マレイン酸変性オレフィンオリゴマーである三井化学（株）社製ハイワックス2203A、ハイワックス1105A（いずれも商標）などが市販されている。

【0019】

本発明において、X線回折法によって求められる変性層状ケイ酸の層間距離（ h ）が65オングストローム以上であるポリオレフィン樹脂組成物は、著しく耐熱性および難燃性が高い。ポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸の層間距離（ h ）は、以下に示すX線回折法によって求めることができる。

$$h = d - 0.95 \text{ (単位: nm)}$$

ここで、0.95 nmは、変性層状ケイ酸塩のシート1枚の厚みで、どの層状ケイ酸塩を用いても値は殆ど変わらない。dはX線回折測定によって、層状ケイ酸の001面の底面反射に相当するピーク位置(2θ)から下記のブラッグの式を用いて算出することができる。

【0020】

$$d \text{ (nm)} = 0.154 / 2 \sin \theta$$

図5を用いてさらに説明する。図5の曲線a)、b)、c)は、それぞれ実施例1、実施例6、比較例1のポリオレフィン樹脂組成物、図5の曲線d)は、原料である変性層状ケイ酸塩のX線回折パターンである。図5のa)のように、分散状態が著しく高く、層状構造がかなり破壊されている場合、X線回折で観測されるピーク位置が元の変性層状ケイ酸塩に比べて低角側にシフトし、そのhの値が65オングストロームよりも大きくなる。一方、図5のb)のように、ピーク位置が低角側にシフトしても、hの値が65オングストロームよりも小さい場合、ポリオレフィン樹脂の耐熱性および難燃性は、それ程向上しない。また、図5のc)のように、ポリオレフィン樹脂中の変性層状ケイ酸塩のhが元の変性層状ケイ酸塩のピーク位置と全く変わらない場合、変性層状ケイ酸塩は全く分散していないことになり、物性は全く向上しない。

【0021】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物において、変性ポリオレフィン樹脂は、変性層状ケイ酸塩をポリオレフィン樹脂中に均一分散させるために必要である。変性ポリオレフィン樹脂の含有量は、ポリオレフィン樹脂組成物全体量に対して、通常、0.1～99.5重量%であればよく、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～20重量%である。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物において、変性層状ケイ酸塩の含有量は、ポリオレフィン樹脂組成物に対して0.01～40重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～20重量%、最も好ましくは2～10重量%である。変性層状ケイ酸塩の割合が減少するにつれて、耐熱性および難燃性の向上度合いは少なくなり、変性層状ケイ酸塩の割合が増加するにつれて、溶融粘度が増加

し、加工性が低下する。

【0022】

ポリオレフィン樹脂組成物から成型したフィルムが、より優れた耐熱性および高い難燃性を示すためには、層状ケイ酸塩の微結晶のアスペクト比（層の長さ／層の厚み）が500以上であることが好ましく、より好ましくは3000以上である。層状ケイ酸塩のアスペクト比は、SEMまたはTEM測定から求めることができる。

本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物には、当該分野において、通常、用いられる酸化防止剤、アンチブロッキング剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料、顔料、可塑剤などの添加剤を添加することができる。必要に応じて、無機、有機の補強剤を添加することができる。また、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂をブレンドすることも可能である。

【0023】

次に、本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法について説明する。変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂の混合法としては、当該分野で使用される方法を使用することができる。例えば、バンバリーミキサー、ロールミキサーなどの混練機や2軸の押し出し機など通常該分野で用いている方法で混合分散できる。混練機を用いる場合は、各成分の添加順序は以下の通りにしたほうが好ましい。1) 変性ポリオレフィン樹脂と2) 変性層状ケイ酸塩を混合して5～10分程度混練したところに、3) ポリオレフィン樹脂を添加して、さらに5～10分程度混練する。場合によっては、1) および2) を熔融混練してサンプルをマスターバッチとして単離し、一度粉碎処理してから3) のポリオレフィン樹脂と固体状態で混合してから再度熔融混練する方法も適用できる。押し出し機を使用する場合は、混練前に1)、2) および3) を粉碎して固体の状態で混合した後、押し出し機に投入することが好ましい。

【0024】

こうして得られた本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、当該分野で通常用いられる水冷あるいは空冷のインフレーション成型、Tダイによる押し出し成型、押し出しラミネーション成型などの押し出し成型でフィルム化することができる

。本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物は、上記フィルムをさらに延伸した、ラップフィルムにも成型することができる。それ以外にも、射出成型、ブローなどによる成型品、ビーズ発泡、押し出し発泡などの発泡成型品、ボード成型などによるシート品にも使用できる。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

本発明で用いられる測定法などは以下のとおりである。

(1) 変性層状ケイ酸塩の分散状態の評価（X線回折測定）

ポリオレフィン樹脂組成物のシート（2mm厚み）をリガク（株）社製X線回折装置RINT2000（登録商標）を用い、CuのK α 線を用いて測定する。その他の測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧：40kV、加速電流：200mA、走査速度：2°/min、発散、散乱スリット1/6° 受光スリット幅：0.15mm

(2) 変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収測定

Spectra Tech（株）社製IR μ sの顕微IR測定装置を用いる。変性ポリオレフィン樹脂のペレットを粉碎し、その薄片を透過法によって測定する。測定条件は、以下に示す通りである。

【0026】

測定範囲：400cm⁻¹～4000cm⁻¹、分解能：4cm⁻¹

(3) 難燃性試験

ASTME1354（建築材料の燃焼試験法）に準拠して試験片（100mm長さx3mm厚）に、コーンカロリメーターによって50kW/m²の熱量を照射し、最大発熱速度（Heat Release Rate 以後HRR、燃焼時の発熱量を表す量であり、この値が小さいほど燃焼が抑制され、難燃化されていることを示す）を難燃性の指標とする。

(4) 熱変形温度

J I S - K 7 2 0 7 に準拠して、加熱浴槽中の試験片に規定の曲げ応力を加えながら、一定速度で伝熱媒体を昇温させ、試験片が規定のたわみ量に達した時の伝熱媒体の温度を熱変形温度とする。

この温度が90℃以上になったものを○、85℃以上90未満のものを△、それ85℃未満のものを×として評価する。

【0027】

【実施例1】

変性層状ケイ酸塩として、N a n o c o r e 社製の有機変性モンモリロナイト N a n o m e r 1 . 3 0 P (登録商標) 4 g と、変性ポリオレフィン樹脂として三井化学社 (株) 社製のハイワックス 2 2 0 3 A (登録商標) 1 6 g を粉末状で混合した後、120℃で東洋精機 (株) 社製混練機ラボプラストミル (登録商標) で5分間混合した。これに、ポリオレフィン樹脂として旭化成 (株) 社製高密度ポリエチレン樹脂 S 3 6 0 (MI=1.0 g/10min、荷重=2.16 kg) 80 g を投入し、さらに10分混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合条件は以下の通りである。回転速度: 50 rpm、温度: 180℃。

【0028】

得られた組成物のプレスシートを急冷したものを、80℃で、バッチ式二軸延伸装置により3×3倍に延伸し、厚み30μm程度のフィルムを得た。

このフィルムを評価した結果を表1に示す。用いた変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルを図1および図2に示す。得られたポリオレフィン樹脂組成物シートのX線回折パターンを図5a)に、原料である変性層状ケイ酸塩のX線回折パターンを図5c)示す。

【0029】

【実施例2】

実施例1のハイワックス 2 2 0 3 A の代わりに三井化学社 (株) 社製のハイワックス 1 1 0 5 A (登録商標) を用いる以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合条件は以下の通りである。回転速度: 50 rpm、温度: 180℃

得られた組成物のプレスシートを急冷したものを80℃、バッチ式二軸延伸装

置で3×3倍に延伸し、厚み30 μ m程度のフィルムを得た。

このフィルムを評価した結果を表1に示す。

【0030】

【実施例3】

カチオン性界面活性剤オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド(Aldrich (株) 社製) 4 gをエタノール200 gに溶解した(A液とする)。また層状ケイ酸塩としてコープケミカル(株) 社製の合成フッ素化雲母であるソマシフ(ME100) (登録商標) (CEC=120 meq/100 g) 5 gを脱イオン水300 gにホモキサナーを用いて分散させた(B液とする)。A液とB液を50℃で24時間混合した。

【0031】

得られた沈殿を濾別し、エタノールで数回洗浄後、100℃で5時間真空乾燥して変性層状ケイ酸塩を得た。得られた変性層状ケイ酸塩4 gと変性ポリエチレン樹脂16 g (三井化学(株) 社製ハイワックス2203A) を120℃でラボプラストミル(東洋精機(株) 社製) で5分間混合した。これに旭化成(株) 社製高密度ポリエチレン樹脂S360を80 g投入し、さらに10分混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合条件は以下の通りである。回転速度：50 rpm、温度：180℃。

このポリオレフィン樹脂組成物を実施例1と同じ条件で成型し、ポリオレフィン樹脂組成物シートを得た。

このシートを評価した結果を表1に示す。

【0032】

【実施例4】

実施例2で用いた層状ケイ酸塩合成フッ素化マイカをクニミネ工業(株) 社製の天然モンモリロナイトであるクニピアF (登録商標) (CEC=110 meq/100 g) に替える以外は実施例1と同じ条件でポリオレフィン樹脂組成物のシートを得た。

このシートを評価した結果を表1に示す。

【0033】

【実施例 5】

非イオン性界面活性剤 Brij 72 (polyoxymethylene stearyl ether、Aldrich (株) 社製) 4 g と、クニミネ工業 (株) 社製の天然モンモリロナイトであるクニピア F (登録商標) ($\text{CEC} = 110 \text{ meq}/100 \text{ g}$) 10 g を混合し、 50°C で 10 分加温した。このサンプルを $10 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスし、ペレット状サンプルを作成し、 60°C で 10 時間放置した。

【0034】

得られた変性層状ケイ酸塩 5 g とポリオレフィン樹脂として旭化成 (株) 社製高密度ポリエチレン樹脂 S360 ($\text{MI} = 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、荷重 = 2.16 kg) 95 g を東洋精機 (株) 社製混練機ラボプラストミル (登録商標) で混合した。混合条件は以下の通りである。回転速度： 50 rpm 、温度： 200°C 、混合時間：10 分。

得られた組成物から T ダイ式のフィルム押し出し機 (東洋精機社製) を用いて、厚さ $30 \mu\text{m}$ 、幅 30 cm のフィルムを作成した。

このフィルムを評価した結果を表 1 に示す。

【0035】**【実施例 6】**

旭化成 (株) 社製高密度ポリエチレン樹脂 S360 ($\text{MI} = 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、荷重 = 2.16 kg) 80 g、三洋化成 (株) 社製の変性ポリオレフィン樹脂ユーメックス 2000 (登録商標) 16 g、および実施例 1 で用いた変性層状ケイ酸塩 (Nanomer 1.30P) 4 g を実施例 1 と同様の方法で混練、成型しシートを製造した。

このシートを評価した結果を表 1 に示す。用いた変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルを図 3 および図 4 に、得られたポリオレフィン樹脂組成物シートの X 線回折パターンを図 5 c) に示す。

【0036】**【実施例 7】**

旭化成 (株) 社製高密度ポリエチレン樹脂 S360 ($\text{MI} = 1.0 \text{ g}/10 \text{ m}$

i n、荷重=2.16kg)80g、三洋化成(株)社製の変性ポリオレフィン樹脂ユーメックス1001(登録商標)16g、および実施例1で用いた変性層状ケイ酸塩(Nanomer1.30P)4gを実施例1と同様の方法で混練、成型しシートを製造した。

このシートを評価した結果を表1に示す。

【0037】

【比較例1】

旭化成(株)社製高密度ポリエチレン樹脂S360(MI=1.0g/10min、荷重=2.16kg)80g、未変性低分子量ポリエチレン樹脂(Aldrich(株)社製、Mw=6000)16g、および実施例1で用いたNonocore社製の変性層状ケイ酸塩Nanomer1.30P(登録商標)4gを実施例1と同様の方法で混練、成型し、シートを製造した。

このシートを評価した結果を表1に示す。得られたポリオレフィン樹脂組成物シートのX線回折パターンを図5d)に示す。

【0038】

【比較例2】

旭化成(株)社製高密度ポリエチレン樹脂S360(MI=1.0g/10min、荷重=2.16kg)80gと変性ポリオレフィン樹脂20gを実施例1と同様の条件で混練、成型しシートを製造した。

このシートを評価した結果を表1に示す。

【0039】

【比較例3】

旭化成(株)社製高密度ポリエチレン樹脂S360(MI=1.0g/10min、荷重=2.16kg)80g、三洋化成(株)社製の変性ポリオレフィン樹脂ユーメックス1010(登録商標)16g、実施例1で用いた変性層状ケイ酸塩(Nanomer1.30P)4gを実施例1と同様の方法で混練、成型しシートを製造した。

このシートを評価した結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

| | 変性層状ケイ酸塩 | 添加量 | 変性ポリオレフィン樹脂 | 添加量 | Pc1 | PcH | ポリオレフィン樹脂 | 添加量 | h | HRR | 熱変形温度 |
|------|---------------|-----|-------------|-----|-------|------|-----------|-----|------|------|-------|
| 実施例1 | Nanomer1. 30P | 4 | HW2203A | 16 | 0.058 | 7.40 | S360 | 80 | >65 | 650 | ○ |
| 実施例2 | Nanomer1. 30P | 4 | HW1105A | 16 | 0.095 | 9.70 | S360 | 80 | >65 | 650 | ○ |
| 実施例3 | ME100C18 | 4 | HW2203A | 16 | 0.058 | 7.40 | S360 | 80 | >65 | 580 | ○ |
| 実施例4 | MGC18 | 4 | HW2203A | 16 | 0.058 | 7.40 | S360 | 80 | >65 | 800 | ○ |
| 実施例5 | ME100Brij72 | 4 | HW2203A | 16 | 0.058 | 7.40 | S360 | 80 | 70 | 720 | ○ |
| 実施例6 | Nanomer1. 30P | 4 | ユーマックス2000 | 16 | 0.065 | 0.97 | S360 | 80 | 27.3 | 800 | △ |
| 実施例7 | Nanomer1. 30P | 4 | ユーマックス1001 | 16 | 0.063 | 0.97 | S360 | 80 | 27.5 | 800 | △ |
| 比較例1 | Nanomer1. 30P | 4 | 未変性ポリオレフィン | 16 | - | - | S360 | 80 | 17.2 | 1250 | × |
| 比較例2 | - | 4 | HW2203A | 16 | 0.058 | 7.40 | S360 | 80 | - | 1100 | × |
| 比較例3 | Nanomer1. 30P | 4 | ユーマックス1010 | 16 | 0.130 | 0.97 | S360 | 80 | 24.5 | 850 | × |

【0041】

【発明の効果】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物を用いると、耐熱性および難燃性が高いポリオレフィン樹脂成型体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトル（全体図）。

【図2】

実施例1の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトル（ 1600 cm^{-1} ～ 1900 cm^{-1} の拡大図）。

【図3】

実施例6の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトル（全体図）。

【図4】

実施例6の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトル（ 1600 cm^{-1} ～ 1900 cm^{-1} の拡大図）。

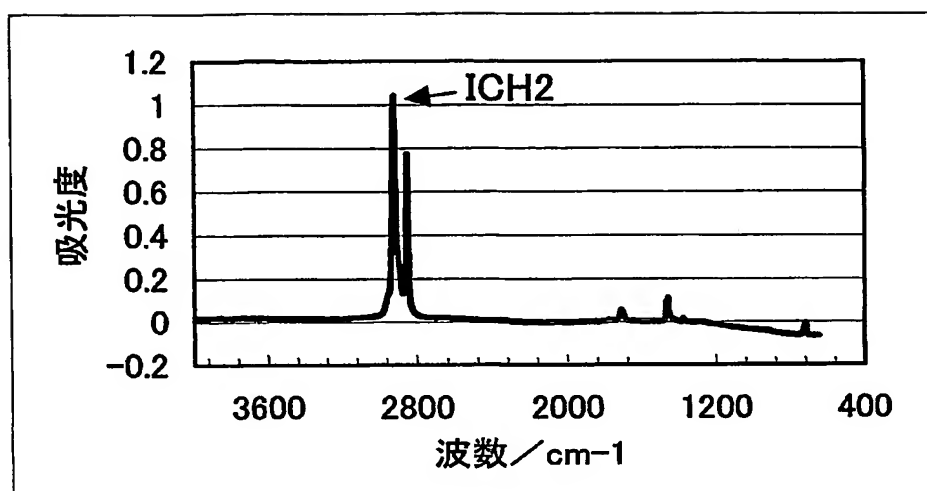
【図5】

ポリオレフィン樹脂組成物シートのX線回折パターン。

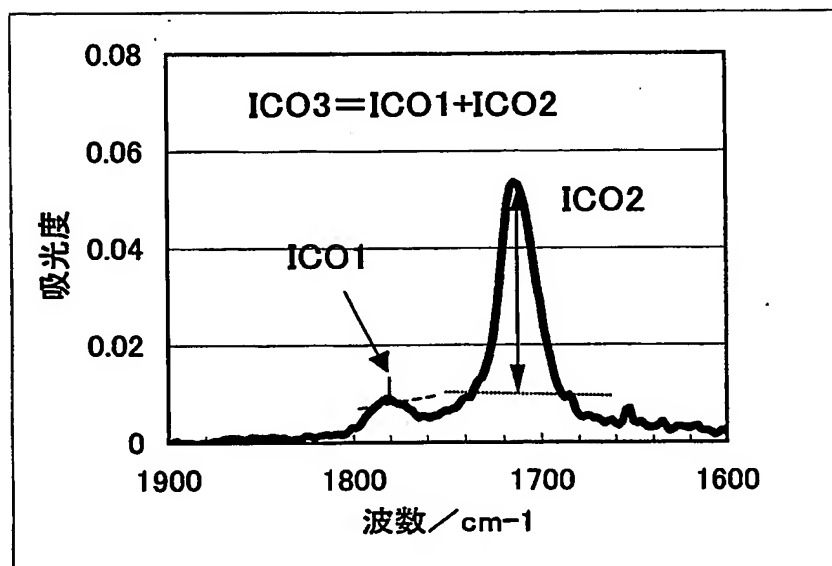
【書類名】

図面

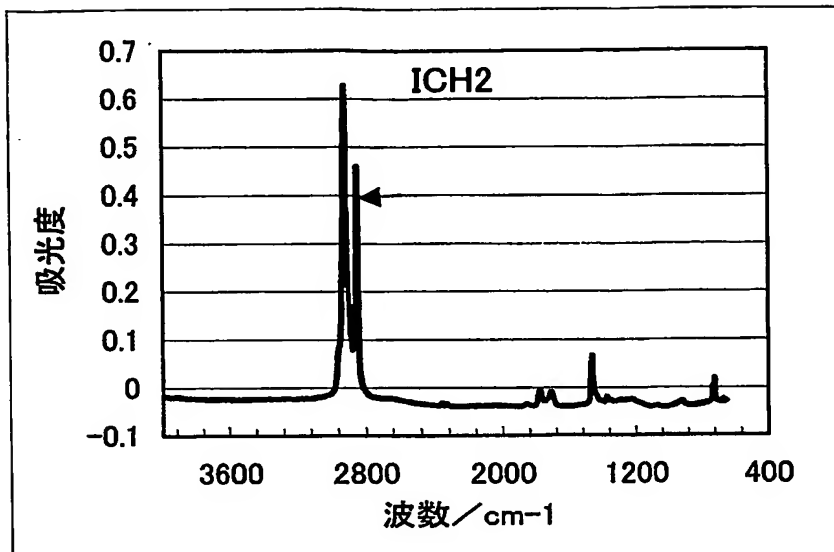
【図 1】



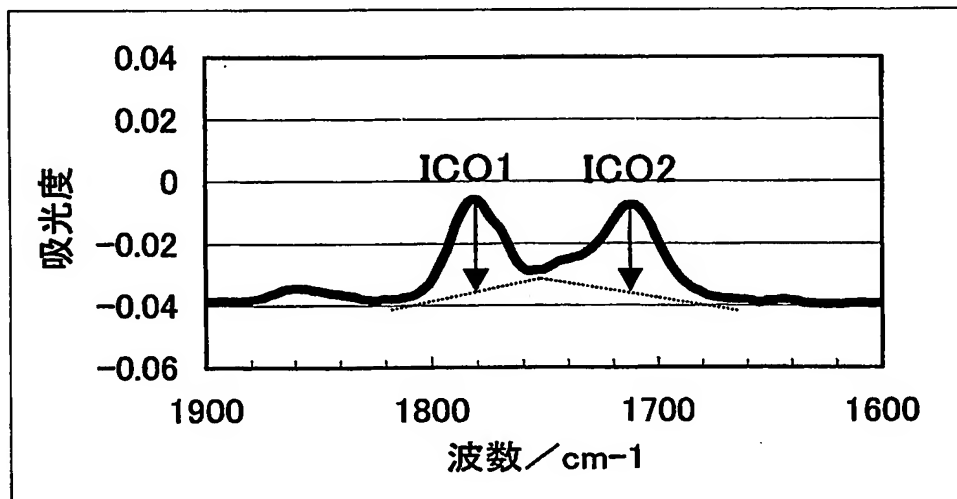
【図 2】



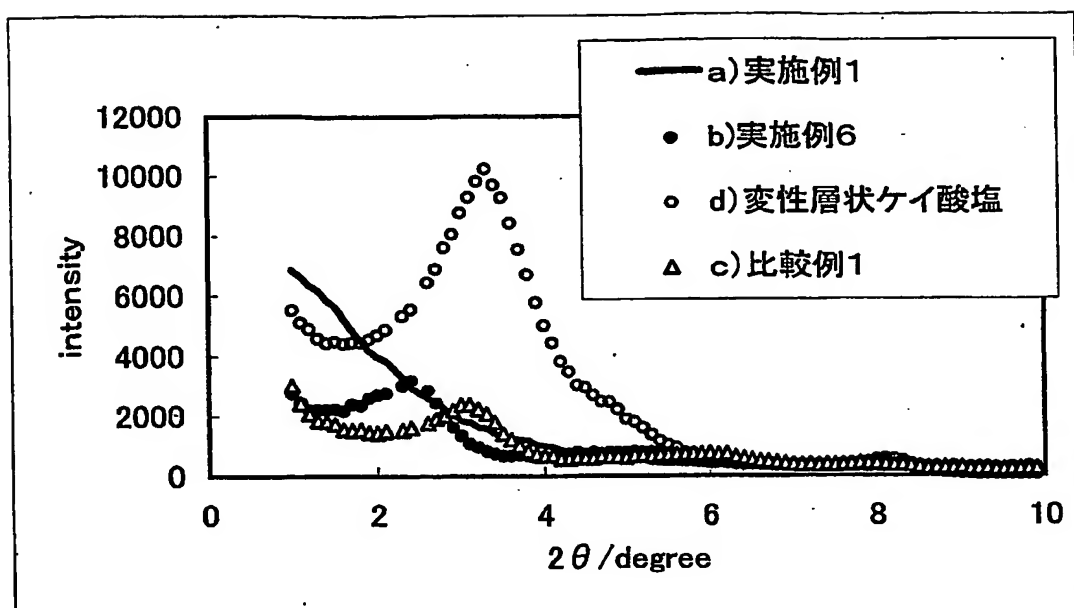
【図 3】



【図 4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、耐熱性、難燃性、寸法安定性に優れたポリオレフィン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物であって、変性ポリオレフィン樹脂の、赤外吸収スペクトルから数式(1)を用いて求められるカルボン酸変性度(Pc1)が0.03~0.10であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

$$Pc1 = ICH_2 / ICO3 \quad (1)$$

ICH₂ : 2920 cm⁻¹にピークを持つ赤外吸収強度

ICO₃ : ICO₁ + ICO₂

【選択図】 選択図なし。

特願 2002-210604

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

- | | |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 2001年 1月 4日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 2003年 4月22日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成株式会社 |